

FORMING METHOD OF PLATING-SUBSTITUTE CONDUCTIVE METAL FILM USING METAL FINE PARTICLE DISPERSED LIQUID

Publication number: JP2002334618 (A)

Also published as:

Publication date: 2002-11-22

 JP3784349 (B2)

Inventor(s): HATA NORIAKI; UEDA MASAYUKI; GOTO HIDEYUKI; MATSUBA YORISHIGE *

Applicant(s): HARIMA CHEMICALS INC *

Classification:

- international: *B22F1/02; C09D1/00; C09D5/24; C23C24/08; H01B1/00; H01B1/22; H01B13/00; H05K1/09; (IPC1-7): B22F1/02; C09D1/00; C09D5/24; C23C24/08; H01B1/00; H01B1/22; H01B13/00; H05K1/09*

- European:

Application number: JP20010136077 20010507

Priority number(s): JP20010136077 20010507

Abstract of JP 2002334618 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming simply and in high reproducibility a conductive metal film which can be substituted for various plating films for various uses in an electronic component material field having process accuracy and reliability comparable to a plating film. **SOLUTION:** Extra-fine metal particles with average particle diameter of 100 nm or less are dispersed in an organic solvent with coating layer of an amine compound or the like capable of coordinate bonding with metal element, a coating film is formed with the use of paste-like dispersion liquid with the addition of organic acid anhydride or its derivative or organic acid or the like showing reactivity with the amine compound or the like of the coating layer, and then, is put under heat treatment at 250 deg.C or less, to manufacture a metal film with metal extra-fine particles densely sintered.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-334618

(P2002-334618A)

(43) 公開日 平成14年11月22日(2002.11.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーコード ⁷ (参考)
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 C 4 E 3 5 1
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	A 4 J 0 3 8
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 K 0 1 8
5/24		5/24	4 K 0 4 4
C 2 3 C 24/08		C 2 3 C 24/08	B 5 G 3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-136077(P2001-136077)	(71) 出願人	000233860 ハリマ化成株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
(22) 出願日	平成13年5月7日(2001.5.7)	(72) 発明者	畑 憲明 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ リマ化成株式会社筑波研究所内
		(72) 発明者	上田 雅行 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ リマ化成株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	100088328 弁理士 金田 暢之 (外2名)
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 金属微粒子分散液を用いたメッキ代替導電性金属皮膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 電子材料分野において、各種用途に利用される種々のメッキ膜と代替可能な、メッキ膜に匹敵する加工精度と信頼性を有する導電性金属皮膜を簡便に、高い再現性で形成する方法の提供。

【解決手段】 平均粒子径100nm以下の金属超微粒子を、その表面に、金属元素と配位的な結合が可能なアミン化合物などの被覆層を設けて、有機溶媒中に分散させ、この被覆層のアミン化合物などと反応性を示す、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸等を添加したペースト状の分散液を利用して、塗布膜を形成した上で、250℃以下で加熱処理して、金属超微粒子が緻密に焼結した金属皮膜を作製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属微粒子分散液を用いて、メッキ代替導電性金属皮膜を形成する方法であって、メッキ代替導電膜を形成する領域に、前記金属微粒子分散液の塗布層を形成する工程と、

形成された前記金属微粒子分散液の塗布層を250℃を超えない温度にて加熱処理し、含有される金属微粒子相互を焼結する工程とを有し、

利用する前記金属微粒子分散液は、分散媒体となる有機溶剤中に平均粒子径が1～100nmの範囲に選択される金属超微粒子が分散されており、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記加熱処理を施す際、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物の金属超微粒子表面からの解離がなされることを特徴とするメッキ代替導電性金属膜の形成方法。

【請求項2】 金属微粒子分散液中には、金属超微粒子表面を被覆している、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物に対して、前記加熱処理を施す温度において、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物が溶解されており、

金属超微粒子表面からの窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物の解離は、かかる窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物に対する、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する前記化合物との反応により促進されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 金属微粒子分散液中に含有される、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を用いることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 金属微粒子分散液中に含有される前記金属超微粒子は、金、銀、銅、白金、パラジウム、タングステン、ニッケル、 tantalum、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2種類以上の金属からなる合金の微粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】 メッキ代替導電膜の形成に利用される金属微粒子分散液であって、

前記金属微粒子分散液は、分散媒体となる有機溶剤中に平均粒子径が1～100nmの範囲に選択される金属超微粒子が分散されており、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆

されており、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物は、250℃を超えない温度にて加熱処理により、金属超微粒子表面からの解離が可能であることを特徴とする金属微粒子分散液。

【請求項6】 金属微粒子分散液中には、金属超微粒子表面を被覆している、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物に対して、前記加熱処理を施す温度において、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物が溶解されていることを特徴とする請求項5に記載の金属微粒子分散液。

【請求項7】 金属微粒子分散液中に含有される、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物は、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸であることを特徴とする請求項6に記載の金属微粒子分散液。

【請求項8】 金属微粒子分散液中に含有される前記金属超微粒子は、金、銀、銅、白金、パラジウム、タングステン、ニッケル、 tantalum、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2種類以上の金属からなる合金の微粒子であることを特徴とする請求項5または6に記載の金属微粒子分散液。

【請求項9】 基板上に電子部品を搭載する方法であって、

前記電子部品は、導電性金属皮膜を介して導通が図られる、基板上に形成されている配線回路に対して、電気的な接続をとるように搭載する工程を有し、

基板上に形成されている前記導電性金属皮膜は、請求項1～4のいずれかに記載される方法により形成されていることを特徴とする電子部品の搭載方法。

【請求項10】 導通を図る導電性金属皮膜は、基板の表面と裏面のスルーホール用メッキ膜の代替導電性金属膜であることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】 導通を図る導電性金属皮膜は、基板上に形成されている配線回路の少なくとも一部を構成するメッキ膜の代替導電性金属膜であることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項12】 導通を図る導電性金属皮膜は、基板上に形成されている配線回路と電子部品の配線との接続がなされるボンディング用メッキ膜の代替導電性金属膜であることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メッキ代替用の導電性金属皮膜の形成方法に関し、より具体的には、金属微粒子分散液を利用して、形成された金属微粒子分散液の塗布膜を加熱処理して、含有される金属超微粒子相互を

焼結して、メッキ代替用の導電性金属皮膜を形成する方法と、それを利用する金属微粒子分散液に関する。さらには、本発明は、従来のメッキ法により形成される種々の導電性部材に代えて、前記の方法により形成される、メッキ代替用の導電性金属皮膜を用いて、電子部品を基板上に搭載する方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】電子材料分野においては、種々な用途でメッキ膜が利用されており、その用途に応じて、電気メッキ法、あるいは、無電解メッキ法の使い分けがなされている。電子材料分野におけるメッキの用途には、例えば、スルーホール用メッキ、エッチングレジスト用メッキ、端子用メッキ、ボンディング用メッキ、電気接点用メッキ、ハンダ付け用メッキ、接着用メッキなどがある。これらの用途に応じて、それぞれ下記するような金属皮膜がメッキ法で形成されているスルーホール用メッキは、多層配線基板において、層間の電気的導通を図るため、基板を貫通して設けるスルーホールに対するメッキである。一般にこのスルーホールを介して導通が図られる表面と裏面間の配線回路に銅の薄膜が用いられ、対応して、スルーホール用メッキには、無電解銅メッキが利用される。多層配線基板を製造する際、スルーホール内壁の導通、ならびに、基板上の配線との導通をも図る必要があるため、厚さが1 μm 以下の薄付け無電解銅メッキ処理を行い、続いて、10～50 μm の厚さの無電解銅メッキを施す手法が一般的に利用されている。

【0003】ハンダ付け用メッキは、銅スルーホール配線基板などにおいて、銅配線表面の酸化防止と、ハンダ付け性向上のため、予め、溶融したハンダ中に配線基板を浸漬し、余分なハンダを吹き飛ばし、銅配線表面にのみ薄いハンダ層を被覆し、このハンダ層保護のため、被覆剥皮膜として形成されるものである。一般には、無電解スズメッキ膜が用いられる。近年、薄いハンダ層とその表面の被覆剥皮膜を同時に形成する手法として、有機酸溶液とスズ粉を塗布後、加熱により銅配線表面にハンダをブリコートするスーパーソルダー法などの技術が開発されている。

【0004】エッチングレジスト用メッキとは、ドライフィルム、液状レジストなどのエッチングレジストに対して用いられるもので、過去には、一般に金メッキが用いられていた。近年、ハンダメッキが主流になり、その他、スズメッキも用いられている。

【0005】端子用メッキは、コネクタと電氣的接続を行う端子表面に対するメッキであり、低抵抗で、良好な耐食性、耐磨耗性を示す金メッキ、パラジウムメッキ、ロジウムメッキなどを、下地メッキの上に形成して用いられる。一方、この下地メッキは、ニッケルメッキ、パラジウム・ニッケルメッキ、ニッケル・ホウ素無電解ニッケルメッキなどが用いられる。

【0006】電気接点用メッキは、キーボードなどの電

気接点を回路内に有する配線基板において、その電気接点に対して施されるメッキであり、やはり、ニッケルメッキを下地メッキとし、その上に形成される金メッキが利用されている。

【0007】ボンディング用メッキは、ボンディングを行う際、配線の基地に用いる銅が拡散により、表出することを防止するため、配線の銅表面に施されるメッキであり、ボンディング性に優れた高純度の金メッキが用いられる。

【0008】接着用メッキは、多層積層の形成の際、内装銅箔とプリプレグとの接着性向上のために用いられる。通常、プリプレグとの接着性向上のため、銅表面の酸化処理が行われるが、生成する酸化銅が侵食されることを防ぐため、表面に無電解銅メッキ、無電解スズメッキが施される。

【0009】上述するように、電子材料分野では、様々な用途を有する金属皮膜を形成する際、安定な接合が可能で、良好な作業性、高い生産性を有するため、従来より、メッキ処理による金属皮膜の形成方法が一般に利用されてきた。ただし、上記する用途では、目的とする領域に選択的に金、銀、銅、パラジウム、ニッケルなどのメッキ処理を行う場合、そのメッキを行う前に、下地に対する前処理を施す工程を必要とする。さらに、実際のメッキ工程においては、メッキ浴にはシアン系の溶液を使用することに伴い、メッキ処理に用いた後、これらシアン系溶液の廃液処理が必要となる。また、万全を期して、廃液処理において、酸化などによりシアン化物イオンの無毒化を行うものの、周辺環境に対する配慮から、シアン系化合物など、毒性の強い薬品の使用は次第に敬遠されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述するように、電子材料分野において、メッキ法は、湿式で種々の金属皮膜を高い再現性で作製可能な手段として、広い範囲で利用されているものの、前記するシアン系溶液の処理、その後の洗浄工程に伴い、処理すべき廃液が相当量発生するという本質的な課題を有している。かかる課題を回避しつつ、種々の金属皮膜を高い再現性で作製可能な手段を用いて、従来、メッキ法が利用されていた工程の一部を置き換えることが模索されている。

【0011】本発明は前記の課題を解決するもので、本発明の目的は、例えば、電子材料分野において、電子部品との接合、配線基板上の回路描画、スルーホールなどにおける導通形成などの各用途に利用される各種メッキに代えて、これらメッキによる金属皮膜と代替可能な、メッキ膜に匹敵する加工精度と信頼性を有し、また、簡便な工程で、高い再現性で導電性金属皮膜を形成する方法を提供することにある。より具体的には、本発明の目的は、目的とする金属からなる金属微粒子分散液を利用して、所望の領域にこの金属微粒子分散液塗布膜を形成

し、この塗布膜を加熱処理して、含有される金属微粒子相互を焼結して、メッキ代替用の導電性金属皮膜を形成する方法と、それを利用する金属微粒子分散液を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究・検討を進めたところ、金属微粒子の塗布膜を製作し、その後、この金属微粒子の塗布膜に含有される微粒子相互を焼結させると、メッキ膜と同程度の均一性と導電性を有する金属皮膜を形成することが可能であることに想到した。また、メッキ膜と同程度の加工精度を達成する上では、利用する金属微粒子の平均粒子径を、メッキにより作製される金属皮膜を構成する微細な金属粒子サイズと遜色のない極めて細かなものとすることが必要となり、加えて、そのように極めて微細な金属微粒子が緻密な充填状態とする塗布膜を製作し、更に、その状態で比較的に低温で焼結を達成することが必要となることを見出した。この三つの要件の内、最初の要件は、加工精度に応じて、利用する金属微粒子として、平均粒子径が1～100nmの範囲に選択される金属超微粒子を用いることで満たされ、また、最後の要件についても、この金属超微粒子を、その表面に酸化被膜がなく、金属原子が露出した状態で互いに接触させると、例えば、250℃以下の温度で加熱処理を施すことで、容易に焼結させることが可能であることを見出した。しかしながら、第二の要件に関しては、前記金属超微粒子は、その表面に金属原子が露出した状態で互いに接触させると、室温付近の温度でも、相互に接着（融着）が生じ、比較的に疎な凝集体形成を起こす結果、全体として、メッキ膜と遜色のない緻密な充填状態を高い再現性で達成することが困難であることをも見出した。この課題の解決手段を見出すべく、さらに、検討を進めたところ、金属超微粒子の金属原子表面に、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆された状態とすると凝集体形成を回避でき、有機溶剤中に均一に分散させることが可能であり、また、この分散液の塗布膜を形成し、含まれる有機溶剤を蒸散させると、金属超微粒子が緻密に充填された状態とすることが可能であることを見出した。さらに、有機溶剤中に、加熱処理を施す温度において、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物に対して、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物を溶解しておく、加熱の際、熱的にも徐々に溶解する窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物とそれに対する反応性を有する化合物との反応が進行し、結果的に、金属超微粒子の表面には金属原子自体が露出し、かかる金属表面相互が直接接触することが可能となり、比較的に低温での処理によっても焼結が起

こり、緻密な焼結成体の金属皮膜が形成可能であることを見出した。本発明者らは、これら一連の知見に基づき、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法は、金属微粒子分散液を用いて、メッキ代替導電性金属皮膜を形成する方法であって、メッキ代替導電膜を形成する領域に、前記金属微粒子分散液の塗布層を形成する工程と、形成された前記金属微粒子分散液の塗布層を250℃を超えない温度にて加熱処理し、含有される金属微粒子相互を焼結する工程とを有し、利用する前記金属微粒子分散液は、分散媒体となる有機溶剤中に平均粒子径が1～100nmの範囲に選択される金属超微粒子が分散されており、金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆されており、前記加熱処理を施す際、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物の金属超微粒子表面からの解離がなれることを特徴とするメッキ代替導電性金属膜の形成方法である。

【0014】かかる本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法においては、利用する金属超微粒子分散液中には、金属超微粒子表面を被覆している、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物に対して、前記加熱処理を施す温度において、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物が溶解されており、金属超微粒子表面からの窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物の解離は、かかる窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物に対する、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する前記化合物との反応により促進されることを特徴とする方法とすることが好ましい。その際、金属超微粒子分散液中に含有される、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を用いることが好ましい。

【0015】一方、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法は、その代替を図るべきメッキ膜の材質に応じて、金属微粒子分散液中に含有される前記金属超微粒子は、金、銀、銅、白金、パラジウム、タングステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、銻、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2種類以上の金属からなる合金の微粒子であることを特徴とする方法とすることができる。

【0016】また、本発明は、上述の構成を有するメッキ代替導電性金属膜の形成方法に利用される金属超微粒子分散液の発明をも併せて提供するものであり、すなわち、本発明の金属微粒子分散液は、メッキ代替導電膜の形成に利用される金属微粒子分散液であって、前記金属

微粒子分散液は、分散媒体となる有機溶剤中に平均粒子径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に選択される金属超微粒子が分散されており、金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆されており、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物は、 250°C を超えない温度度に加熱処理により、金属超微粒子表面からの解離が可能であることを特徴とする金属超微粒子分散液である。

【0017】本発明の金属超微粒子分散液においては、その金属超微粒子分散液中には、金属超微粒子表面を被覆している、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する前記化合物に対して、前記加熱処理を施す温度において、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物が溶解されていることを特徴とする金属超微粒子分散液とすることが好ましい。その際、金属超微粒子分散液に含まれる、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物は、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸であることが好ましい。

【0018】一方、本発明の金属超微粒子分散液では、その代替を図るべきメッキ膜の材質に応じて、金属超微粒子分散液に含まれる前記金属超微粒子は、金、銀、銅、白金、パラジウム、タングステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる一群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2種類以上の金属からなる合金の微粒子であることを特徴とする金属超微粒子分散液とすることができる。

【0019】加えて、本発明は、上述する本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法の実施の利用形態として、このメッキ代替導電性金属膜を活用して、基板上に電子部品を搭載する方法の発明を提供し、すなわち、本発明の電子部品の搭載方法は、基板上に電子部品を搭載する方法であって、前記電子部品は、導電性金属皮膜を介して導通が図られる、基板上に形成されている配線回路に対して、電気的な接続をなすように搭載する工程を有し、基板上に形成されている前記導電性金属皮膜は、上述するいずれかの構成を有する本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法により形成されていることを特徴とする電子部品の搭載方法である。

【0020】本発明の電子部品の搭載方法は、例えば、導通を図る導電性金属皮膜は、基板の表面と裏面間のスルーホール用メッキ膜の代替導電性金属膜であることを特徴とする方法とすることができる。また、導通を図る導電性金属皮膜は、基板上に形成されている配線回路の少なくとも一部を構成するメッキ膜の代替導電性金属膜であることを特徴とする方法とすることができる。さらには、導通を図る導電性金属皮膜は、基板上に形成され

ている配線回路と電子部品の配線との接続がなされるボンディング用メッキ膜の代替導電性金属膜であることを特徴とする方法とすることもできる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法と、その際に利用するペースト状の金属超微粒子分散液をより詳細に説明する。

【0022】本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法は、その主な用途は、電子材料分野において、従来のメッキ法で形成される金属皮膜が利用されている部材において、その金属皮膜として、比較的低温で焼結して作製される金属超微粒子の焼結体皮膜による代替である。従って、利用される金属超微粒子の焼結体皮膜自体は、その代替すべきメッキ膜中の析出金属粒子サイズと同程度の平均粒子径を有する金属超微粒子の焼結体皮膜であることが望ましい。従って、利用するペースト状の金属超微粒子分散液中に含有する金属超微粒子は、代替すべきメッキ膜における目標膜厚に応じて、その平均粒子径は $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に選択する。好ましくは、平均粒子径を $2 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲に選択する。

【0023】一般に平均粒子径数 $\text{nm} \sim$ 数 10 nm 程度の金属超微粒子はその熔点よりも極端に低い温度（例えば、銀であれば 200°C ）で焼結することが知られている。この低温焼結は、金属の超微粒子においては、十分にその粒子径を小さくすると、粒子表面に存在するエネルギー状態の高い原子の全体に占める割合が大きくなり、金属原子の表面拡散が無視し得ないほど大きくなる結果、この表面拡散に起因して、粒子相互の界面の延伸がなされ焼結が行われるためである。一方、この性質は、室温近傍においても、金属超微粒子の表面相互が直接接触すると、凝集体を形成するという現象を生じさせる。前記の凝集体形成は、極めて微細な金属超微粒子が密な充填状態を形成する結果達成される、厚さの均一性向上効果を損なう要因となる。さらに、密な充填状態を形成することで、全体として、所望の導電性を達成している効果を、予め部分的に凝集体を形成した構造が混入すると、密な充填状態を高い再現性で達成できなくなる一因となる。

【0024】それ故、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法に利用する金属超微粒子分散液は、プリント配線基板などの対象物の表面上にペースト状の金属超微粒子分散液の塗布膜を形成する際には、分散液に含まれる金属超微粒子の凝集体形成を防止し、均一な分散状態を維持するため、金属超微粒子の表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆された状態とする。すなわち、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により、金属超微粒子の金属表面を密に被覆

した状態とすることで、塗布膜を形成した後、加熱処理を施すまでは、金属超微粒子が互いにその金属表面が直接接触しない状態とする。なお、この被覆層を設けることにより、仮に塗布を行う際など酸素を接しても、金属超微粒子の表面には、酸化膜が実質的に形成されない状態ともなっている。

【0025】この表面の被覆に利用される化合物は、金属元素と配位的な結合を形成する際、窒素、酸素、イオウ原子上に孤立電子対を有する基を利用するもので、例えば、窒素原子を含む基として、アミノ基が挙げられる。また、イオウ原子を含む基としては、スルファニル基(-SH)、スルフィド型のスルファンジイル基(-S-)が挙げられる。また、酸素原子を含む基としては、ヒドロキシ基、エーテル型のオキシ基(-O-)が挙げられる。

【0026】利用可能なアミノ基を有する化合物の代表として、アルキルアミンを挙げることができる。なお、かかるアルキルアミンは、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、好ましくは100℃以上となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から脱離することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルキルアミンとして、そのアルキル基は、C4〜C20が用いられ、さらに好ましくはC8〜C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にアミノ基を有するものが用いられる。例えば、前記C8〜C18の範囲のアルキルアミンは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、かかる配位的な結合を形成する上では、第一級アミン型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級アミン型、ならびに、第三級アミン型の化合物も利用可能である。また、1、2-ジアミン型、1、3-ジアミン型など、近接する二以上のアミノ基が結合に関与する化合物も利用可能である。

【0027】また、利用可能なスルファニル基(-SH)を有する化合物の代表として、アルカンチオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンチオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、好ましくは100℃以上となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から脱離することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルカンチ

オールとして、そのアルキル基は、C4〜C20が用いられ、さらに好ましくはC8〜C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にスルファニル基(-SH)を有するものが用いられる。例えば、前記C8〜C18の範囲のアルカンチオールは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、第一級チオール型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級チオール型、ならびに、第三級チオール型の化合物も利用可能である。また、1、2-ジチオール型などの、二以上のスルファニル基(-SH)が結合に関与するものも、利用可能である。

【0028】また、利用可能なヒドロキシ基を有する化合物の代表として、アルカンジオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンジオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、通常、100℃以下の範囲となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から脱離することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、1、2-ジオール型などの、二以上のヒドロキシ基が結合に関与するものなどが、より好適に利用可能である。

【0029】加えて、上述する金属超微粒子の表面を被覆している金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、有機の酸無水物または酸無水物誘導体あるいは有機酸、金属超微粒子分散液中に添加することができる。この窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する化合物は、加熱した際、上述する金属超微粒子の表面を被覆する、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物による付着層を除去するために利用される。すなわち、加熱に伴い、室温付近では付着層を形成している被覆化合物中の、窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応する結果、その反応後、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基は、金属超微粒子表面において、表面の金属原子と配位的な結合を形成することが困難となり、結果的に除去がなされる。この除去機能は、ベースト状の金属超微粒子分散液の塗布膜形成がなされる、室温近傍では発揮されず、その後、塗布膜に対する加熱処理の過程において、初めて発揮されるものとなる。

【0030】具体的には、添加されている酸無水物または酸無水物誘導体は、加熱に伴い、前記窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物、例えば、アミン化合

物、チオール化合物、ジオール化合物などと反応し、アミド、チオエステル、エステルを形成するために利用される。このアミド、チオエステル、エステルを形成すると、金属原子と配位の結合を形成することが困難となり、結果的に、金属超微粒子の表面被覆層の除去がなされる。従って、極めて微細な金属超微粒子は、元々均一に分散しており、塗布膜中に含まれる有機溶剤が蒸散するに伴い、緻密な充填状態を採りつつ、その金属表面を直接接合させて加熱処理が進み、比較的低温でも互いに焼結する。最終的に、塗布膜中の金属超微粒子全体は、緻密な焼結体皮膜となり、メッキ膜と比較しても、その緻密度は遜色のないものとなる。従って、この酸無水物または酸無水物誘導体の含有量は、上記アミン化合物、チオール化合物、ジオール化合物などに含まれる末端アミノ基、スルファニル基(-SH)、ヒドロキシ基の総和に応じて、少なくとも、それと等量となる量を添えて添加すると好ましい。なお、酸無水物または酸無水物誘導体は、加熱した際、場合によっては、塩基性を有する金属酸化物の皮膜とも反応して、カルボン酸の金属塩を生成する機能も有するため、その反応性をも考慮に入れ、若干過剰な量を添加選択される。

【0031】前記の反応性を示し、利用される有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸は特に限定されるものではない。例えば、利用可能な有機酸としては、辛酸、酢酸、アロビオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸などのC1〜C10の直鎖または分岐した飽和カルボン酸、ならびにアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、安息香酸、ソルビン酸などの不飽和カルボン酸、ならびに、シュウ酸、マロン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの二羧基酸など、種々のカルボン酸に加えて、カルボキシル基に代えて、リン酸基(-O=P(O)(OH)₂)あるいは、スルホ基(-SO₃H)を有する、リン酸エステル、スルホン酸などのその他の有機酸を挙げることができる。

【0032】また、好適に利用できる有機の酸無水物もしくは酸無水物の誘導体として、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノントラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリット)、グリセロールトリ(アンヒドロトリメリット)などの芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物などの環状脂肪族酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼラン酸無水物、ポリセバシン酸無水物などの脂肪族酸無水物を挙げることができる。この中でも、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、およびこれらの誘導体は、本発明が目的とする比較的に低い加熱処理

(焼結)温度においても、例えば、アミン化合物の末端アミノ基などに対して適度な反応性を有することから好適に用いられる。

【0033】本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法において、利用するペースト状の金属超微粒子分散液は、塗布後に加熱処理を行うものの、その塗布する際には、前記表面に分子の被覆層を設けた金属超微粒子を分散する分散溶媒として、有機溶剤一種以上を含有したものとす。この有機溶剤中には、上記の窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、有機の酸無水物または酸無水物誘導体あるいは有機酸が均一に溶解した状態とすることが好ましい。一方、ペースト状の金属超微粒子分散液を長期にわたり保管する間も、表面に分子の被覆層を設けた金属超微粒子が均一な分散状態を維持する上では、用いる金属超微粒子の表面を被覆している、アミン化合物などの化合物の付着層を溶出することのない有機溶剤が好適に利用される。

【0034】この二種の用途、目的に用いられる有機溶剤は、異なる種類のものを用いることもでき、同じ有機溶剤を用いることが好ましい。なお、前記の二種の用途に利用できる限り、その種類は限定されるものではないが、金属超微粒子の表面に付着層を形成している化合物、例えば、アルキルアミンなどの溶解性が高すぎ、金属超微粒子表面の付着層が消失するような高い揮発性を有する溶剤ではなく、非揮発性溶剤あるいは低揮発性溶剤を選択することが好ましい。

【0035】加えて、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法では、塗布後、焼結のため、加熱処理を行う温度において、かかる有機溶剤は、比較的速やかに蒸散でき、その間に熱分解などを起こすことがない程度には熱的な安定性を有することが好ましい。また、微細なラインを形成する際、その塗布の工程において、金属超微粒子分散液を所望とする膜厚の塗布膜としてスクリーン印刷法などで塗布するため、好適な粘度範囲に維持することも必要となる。そのハンドリング性を考慮すると、室温付近では容易に蒸散することのない、比較的に高沸点な非揮発性溶剤あるいは低揮発性溶剤、例えば、テルピネオール、メチルセピリット、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、メシチレンなどが好適に利用でき、さらには、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタンなども用いることができる。

【0036】かかる有機溶剤の含有量は、それが溶解すべき、窒素、酸素、イオウ原子を含む基との反応性を有する化合物、例えば、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸などの量に拠って選択される。また、分散される金属超微粒子の量、その分散密度に応じて、含有比率を選択する。その際、通常、ペースト状の金属超微粒子分散液中、分散媒質の金属超微粒子100質量部当たり、前記有機溶剤の含有量を5〜100質量部の範囲

に選択することが好ましい。なお、適正な塗布性能、例えば、線幅精度、膜厚の制御性に応じて、ペースト状の金属微粒子分散液の液粘度を調整する必要がある、例えば、有機溶剤の添加量を調整して、最終液粘度を、1〜500 Pa・sの範囲、好ましくは、2〜200 Pa・sの範囲に選択することが望ましい。

【0037】一方、ペースト状の金属微粒子分散液中に含有される、賦相平均粒子径の金属超微粒子は、形成すべき導電性金属膜が代替するメッキ膜の用途、その材質に応じて、例えば、銀、銅、白金、パラジウム、タンタム、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、銻、亜鉛、チタン、アルミニウムからなる群より選択される、一種類の金属からなる微粒子、または、2種類以上の金属からなる合金の微粒子を、適宜選択することができる。通常の目的では、金、銀、銅、白金など、それ自体の電気伝導性に優れた金属からなる微粒子を利用することが多い。なお、合金微粒子を用いる際には、通常、焼結のための加熱処理温度より、かかる合金の融点が高いものを用いる際に、本発明の効果が発揮されるものとなる。

【0038】また、本発明の電子部品の搭載方法は、上述するメッキ代替導電性金属膜の形成方法を採用して作製される導電性金属膜を、従来はメッキ膜を利用して電子材料部材に新たに利用することで、その実装基板への電子部品の実装、搭載を行う方法である。電子部品の搭載用部材においては、種々のメッキ膜が利用されているが、その内、通常のメッキ法と異なり、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法における特徴的で必須な工程である、金属超微粒子の低温焼結工程の加熱処理が何らかの不具合を生じることの無い範囲で、メッキ膜の代替が可能である。特に、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法においては、メッキと異なり、水性試薬を用いる湿式工程を必要としないことの利点が発揮される形態がより好適である。

【0039】例えば、特定の領域のみに、選択的な導電性金属膜を形成することを要する場合より適するものとなる。従って、基板上に電子部品を搭載する一連の工程は、電子部品を、導電性金属皮膜を介して導通が図られる、基板上に形成されている配線回路に対して、電気的な接続をとるよう搭載する工程を含むが、その際、基板上に形成されている導電性金属皮膜は、本発明のメッキ代替導電性金属膜の形成方法を用いることで、必要部分のみに選択的に形成される場合が好ましいものとなる。

【0040】一例として、導通を図る導電性金属皮膜が、基板の表面と裏面間のスルーホール用メッキ膜の代替導電性金属膜として利用される場合、あるいは、基板上に形成されている配線回路の少なくとも一部を構成するメッキ膜の代替導電性金属膜として利用される場合が挙げられる。加えて、導通を図る導電性金属皮膜が、基

板上に形成されている配線回路と電子部品の配線との接続がなされるボンディング用メッキ膜の代替導電性金属膜として利用される場合も一例として挙げられる。また、本発明のペースト状の金属微粒子分散液を基板に塗布後、その塗布膜部分にチップなどの電子部品を搭載し、250℃以下の低温にて加熱焼結することで、信頼性の高い電子部品の接合を行うことも可能となる。

【0041】加えて、本発明の電子部品の搭載方法においては、利用するペースト状の金属微粒子分散液は、金属微粒子相互の電気的な導通と、成形・固化には、有機バインダーを利用しておらず、有機バインダーを利用している導電性金属ペーストと異なり、かかる導電性金属膜に対して、溶剤を更にご利用して、複数の電子部品を実装する形態とすることも可能である。

【0042】

【実施例1】以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。この実施例は、本発明の最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明は、この実施例により限定を受けるものではない。

【0043】（実施例1）市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー、真空冶金（株））、具体的には、銀微粒子100質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン15質量部、有機溶剤として、タービネオール75質量部を含む平均粒径8 nmの銀微粒子の分散液を利用して、ペースト状の銀超微粒子の分散液を調製した。

【0044】ペースト状の銀超微粒子分散液は、前記銀微粒子の分散液に、その分散液中の銀微粒子100質量部当たり、加熱時にドデシルアミンと反応する成分となる、酸無水物として、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（Me-HPA）10質量部を添加し、攪拌脱泡機で十分に攪拌して、均一化を図った。なお、調製したペースト状の銀超微粒子分散液の液粘度は、60 Pa・sである。

【0045】調製したペースト状の銀超微粒子分散液を、銅張り積層板の銅箔面に塗布し、この80 μm厚の塗布膜上に、半導体部品の金配線置き、不活性雰囲気下、150℃×30分、+210℃×60分の温度条件で加熱処理を施した。この加熱処理により、塗布膜に含まれる銀超微粒子の焼結がなされ、銅張り積層板の銅箔面と半導体部品の金配線との間に、銅張り用メッキ膜の代替層として形成される銀超微粒子の焼結体を介して、固定と、電気的な導通が形成された。その際、ボンディングされた金配線と積層板（銅箔面）間の接触抵抗値は、 $1.2 \times 10^{-6} \Omega$ であった。

【0046】（実施例2）実施例1と同様に、ペースト状の銀超微粒子分散液を調製した。平均粒径8 nmの銀微粒子100質量部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン15質量部、有機溶剤として、タービネオール75質量部を含む分散液を利用して、その分散液中

の銀微粒子100質量部当たり、含有されるドデシルアミンと加熱時に反応する成分となる。酸無水物として、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (Me-HHPA) 10質量部を添加し、攪拌脱泡機で十分に攪拌して、均一化を図った。なお、調製されたペースト状の銀超微粒子分散液の粘度は、60 Pa・sである。

【0047】調製されたペースト状の銀超微粒子分散液をプリント配線基板上にスクリーン印刷により、回路パターン状の印刷塗布した。この50 μ m厚さの塗布膜に、不活性雰囲気下、150°C×30分、+210°C×60分の温度条件で加熱処理を施した。この加熱処理により、塗布膜に含まれる銀超微粒子の焼結がなされ、プリント配線基板の表面に、メッキ膜の代替層として形成される銀超微粒子の焼結体膜からなる回路配線が形成された。得られた回路の抵抗値(面抵抗値)は7.5 $\times 10^{-2} \Omega \cdot \square$ であった。

【0048】(実施例3) 実施例1と同様に、ペースト状の銀超微粒子分散液を調製した。平均粒径8 nmの銀微粒子100質量部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン15質量部、有機溶剤として、タービネオール7質量部を含む分散液を利用して、その分散液中の銀微粒子100質量部当たり、含有されるドデシルアミンと加熱時に反応する成分となる。酸無水物として、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (Me-HHPA) 10質量部を添加し、攪拌脱泡機で十分に攪拌して、均一化を図った。なお、調製されたペースト状の銀超微粒子分散液の粘度は、60 Pa・sである。

【0049】調製されたペースト状の銀超微粒子分散液を、スクリーン印刷により、基板厚さ1.6 mmの両面配線基板の内径 ϕ 5 mmのスルーホールを埋め込むように、印刷した。この平面部分での厚さ50 μ mの塗布膜に、不活性雰囲気下、150°C×30分、+210°C×60分の温度条件で加熱処理を施した。この加熱処理により、塗布膜に含まれる銀超微粒子の焼結がなされ、

両面配線基板を貫通するスルーホールの内壁面に、スルーホール用メッキ膜の代替層として形成される銀超微粒子の焼結体膜が形成された。得られたスルーホールを介する導通路の抵抗値(層間の接抵抗値)は、1つのスルーホール当たり、9.1 $\times 10^{-2} \Omega$ であった。

【0050】

【発明の効果】本発明の金属超微粒子分散液を用いたメッキ代替導電性金属皮膜の形成方法では、利用する金属超微粒子分散液に分散させる金属超微粒子として、平均粒径1~100 nmの金属超微粒子を利用し、その金属超微粒子の表面には、その金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物1種以上による緻密な分子被覆層を設けることで、塗布・印刷までの間は、この金属超微粒子の凝集、融着を抑制するものである。加えて、緻密な分子被覆層は、金属超微粒子表面の自然酸化をも抑制して、この金属超微粒子分散液の長期にわたる保管と、品質維持、分散特性の維持を可能とする。一方、金属超微粒子を分散している有機溶媒中には、加熱処理を施す温度において、窒素、酸素、イオウ原子を含む基と反応性を有する化合物を添加しておくことで、金属超微粒子表面を覆う、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物の被覆層の除去を可能としている。優れた圧縮性、成形性を保持して、有機溶媒中に均一に分散している金属超微粒子は、塗布膜中において、最終的には、緻密な充填状態をとり、その清浄な金属超微粒子表面を互いに接し、加熱処理される間に低温焼結され、メッキ膜と比較しても遜色のない緻密な金属皮膜が高い再現性で形成できる。加えて、一般の導電性金属ペーストとは異なり、本発明のペースト状の金属超微粒子分散液は、本質的に有機バインダー成分を含まず、金属超微粒子相互の焼結により、その形状、導電性を達成するものであるので、塗布される部分の表面形状、隙間間隔などに依らず、均質な導電性皮膜を与えることを可能としている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 B 1/00		H 0 1 B 1/00	E
	1/22		A
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	A
(72)発明者 後藤 英之	茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ リマ化成株式会社筑波研究所内		
(72)発明者 松葉 頼重			
茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ	リマ化成株式会社筑波研究所内		
リマ化成株式会社筑波研究所内			

F ターム(参考) 4E351 AA00 BB01 BB31 BB49 CC11
 CC22 CC31 DD04 DD05 DD06
 DD08 DD10 DD12 DD13 DD17
 DD19 DD20 DD21 DD52 DD56
 GG20
 4J038 AA01 FA08 HA061 HA22
 JA02 JA03 JA20 JA37 JA39
 JA42 JB03 JC02 JC13 JC22
 KA06 KA15 KA20 LA04 NA20
 PA19 PB09 PC02
 4K018 AA02 AA03 AA06 AA07 AA14
 AA19 AA40 AB10 AC01 BA01
 BA02 BA03 BA04 BA08 BA09
 BA20 BC29 BD04 BD10 DA21
 KA33
 4K044 AA06 AB02 BA02 BA06 BA08
 BA10 BB01 BC08 BC14 CA24
 CA27 CA29 CA53
 5G301 DA03 DA04 DA05 DA06 DA10
 DA11 DA12 DA13 DA14 DA42
 DD01